REGENERATION OF Pt/KL CATALYSTS UTILIZED FOR *n*-OCTANE AROMATIZATION

Ms. Dholporn Lertkijcharoenwong

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2003

ISBN 974-17-2279-6

Thesis Title: Regeneration of Pt/KL Catalysts Utilized for *n*-Octane Aromatization

By: Ms. Dholporn Lertkijcharoenwong

Program: Petrochemical Technology

Thesis Advisors: Prof. Somchai Osuwan

Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon

Prof. Daniel E. Resasco

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

....

(Prof. Somchai Osuwan)

....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

....

(Prof. Daniel E. Resasco)

....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

....

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

ABSTRACT

4471008063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Ms. Dholporn Lertkijcharoenwong: Regeneration of Pt/KL Catalysts utilized for *n*-Octane Aromatization.

Thesis Advisors: Prof. Daniel E. Resasco, Prof. Somchai Osuwan, and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, 50 pp. ISBN 974-17-2279-6

Keywords : Regeneration/ Aromatization / *n*-Octane/ Pt/K-LTL / Vapor phase impregnation/ Dehydrocyclization/ DRIFTS.

Aromatization is one of the most important petrochemical processes for aromatic production. Pt/KL catalyst prepared by Vapor Phase Impregnation method is known to be an effective catalyst for n-octane aromatization. However, during the reaction, catalysts deactivate due to coke formation. Consequently, it is common practice to regenerate the catalysts to recover their activity. Hence, the attempt of this work is to investigate the influences of air flow rate, temperature and time of regeneration by coke oxidation in air to determine the optimal regeneration conditions of such catalysts. In addition, oxychlorination treatment was also studied to redisperse Pt particles after regeneration in air. It was found that the optimal regeneration temperature, time and air flow rate was 250°C, 0.5 h and 100 ml/min/g. of catalysts, respectively. Moreover, it was clearly seen that regeneration with oxychlorination treatment can restore Pt redispersion as close as that of the fresh catalysts.

บทคัดย่อ

คลพร เลิศกิจเจริญวงศ์ : รีเจนเนอเรชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัม/โพแทสเซียมซีโอไลต์แอลซึ่งใช้สำหรับปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน (Regeneration of Pt/KL Catalysts utilized for *n*-Octanes Aromatization) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. แดเนียล อี รีซัสโก ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 50 หน้า ISBN 974-17-2279-6

ปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันเป็นปฏิกิริยาสำคัญปฏิกิริยาหนึ่งในการผลิตสารอะโรมาติกซ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลทินัมบนซีโอไลต์แอล (Pt/KL) ซึ่งเตรียมโดยวิธีระเหิดสารประกอบโลหะแพลทินัมเข้าไปยังโพรงของซีโอไลต์ (vapor phase impregnation) ได้รับการยอมรับว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันของนอร์มัล-ออกเทน อย่างไรก็ตาม ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากการเกิดโค้ก ดังนั้นจึงต้องเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อคืนสภาพความว่องไวในการทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของความเร็วของอากาศ, อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพด้วยวิธีโค้กออกซิเดชันในอากาศ เพื่อหาสภาวะการปรับสภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการทำออกซีคลอรีเนชัน (Oxychlorination Treatment) เพื่อคืนการกระจายอนุภาคแพลทินัมหลังจากการปรับสภาพในอากาศ ผลการศึกษาพบว่าสภาวะอุณหภูมิ, เวลาที่ใช้ และความเร็วของอากาศที่เหมาะสมคือ 250 เซลเซียส, 0.5 ชั่วโมง และ 100 มิลลิลิตร/นาที/กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ นอกจากนี้ได้พบว่าการปรับสภาพที่มีการทำออกซีคลอรีเนชันสามารถคืนการกระจายอนุภาคแพลทินัมได้ใกล้เคียงกับการกระจายอนุภาคแพลทินัมของตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to express my gratitude to my advisors, Dr. Somchai Osuwan, Dr. Daniel E. Resasco, and Dr. Thirasak Rirksomboon for their useful guidance. I really appreciate working with them.

I would like to thank to the PPC's faculty, all of my friends, and all of Ph.D. students for their willing cooperation especially Dr. Siriporn Jongpatiwut for her helpful guidance and encouragement.

I would like to acknowledge Dr. Sumaeth Chavadej and Dr. Boonyarach Kitiyanan for serving on my thesis committee and for their comments.

I would like to extend special thanks to PPC's staff for their contributions, particularly Mr. Chaturong Tiamsiri for all mechanical work and C. P. O. Poon Arjpru for all electronic work.

Finally, I would like to express my gratitude to my family, who play the greatest role in my success, for their endless love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

Pt/KL	Platinum supported on KL zeolite
VPI	Vapor-phase impregnation
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy of Adsorbed CO
TPO	Temperature programmed oxidation
GC	Gas chromatograph
WHSV	Weigh hourly space velocity
TOS	Time on stream
B	Benzene
EB	Ethylbenzene
OX	*o*-Xylene
PX	*p*-Xylene
MX	*m*-Xylene
C_8 Arom	C_8 aromatics
Arom	Aromatics
Regen@250 C	Pt/KL catalyst regenerated at regeneration temperature of 250°C
Regen@2 h	Pt/KL catalyst regenerated for 2 h
Regen@100ml/min/g	Pt/KL catalyst regenerated in air flow rate of 100ml/min/g.